

3. W2280-02

**POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Publication number: JP2001283852

Publication date: 2001-10-12

Inventor: FUNABIKI ATSUSHI

Applicant: JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

Classification:

- international: **H01M4/58; H01M4/02; H01M4/58; H01M4/02; (IPC1-7):**  
H01M4/58; H01M4/02

- european:

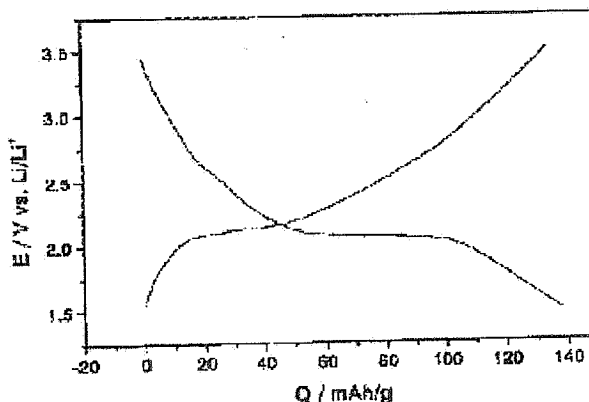
Application number: JP20000101063 20000403

Priority number(s): JP20000101063 20000403

Report a data error here

Abstract of **JP2001283852**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an iron-containing positive electrode active substance for a nonaqueous electrolyte secondary battery which is of low cost and yet with large charge and discharge capacity and superb charge and discharge cycle characteristics. **SOLUTION:** As a positive active material, an alkali metal-containing iron oxide with hexagonal rock salt structure of which a part of the surface is clad with vanadium oxide. Further, it is preferable to use  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> as an alkali metal-containing iron oxide.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-283852  
(P2001-283852A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 5 0
4/02		4/02	C

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-101063(P2000-101063)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 船引 厚志

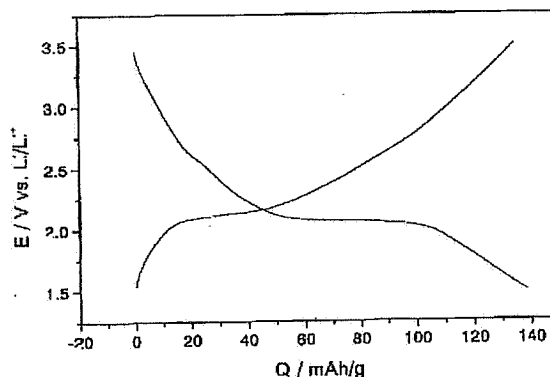
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 FA12  
FA19 HA02 HA13

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 安価で、しかも高い充放電容量を持ち、良好な充放電サイクル特性を持つ非水電解質二次用鉄含有正極活物質を提供する。

【解決手段】 正極活物質として、六方晶層状岩塩型構造を有するアルカリ金属含有鉄酸化物の表面の少なくとも一部にバナジウム酸化物が担持されものを使用する。なお、上記アルカリ金属含有鉄酸化物としては、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>を用いるのが好適である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】六方晶層状岩塩型構造を有するアルカリ金属含有鉄酸化物とバナジウム酸化物とが混合され、前記アルカリ金属含有鉄酸化物の表面の少なくとも一部に前記バナジウム酸化物が担持されていることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】前記アルカリ金属含有鉄酸化物が $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電源および電気自動車、電力平準化用の大型電源として、高エネルギー密度、高出力密度を有する二次電池、特にリチウム二次電池が大きな注目を受けている。このリチウム二次電池に用いられる材料として、正極にはリチウム遷移金属酸化物が、負極には黒鉛、低温焼成炭素、酸化物、リチウム合金およびリチウム金属が提案されている。

【0003】現在、正極活物質として使われているコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )は高価であり、将来予測されるリチウム二次電池の大量消費に対応するためには、より安価で埋蔵量が豊富な正極活物質の開発が重要である。現在、マンガンやニッケル、鉄を含む酸化物がリチウム二次電池用正極活物質として精力的に研究されている。中でも鉄は最も安価で環境負荷の小さい材料であるため、鉄を主体として含む酸化物は次世代リチウム二次電池用正極活物質として大変魅力的である。

【0004】鉄を主体として含むリチウム二次電池用正極活物質として、これまで種々のリチウム含有鉄酸化物が提案されてきた。例えば、トンネル構造または層状ジグザグ構造を有するリチウム鉄複合酸化物( $\text{LiFeO}_2$ ) (例えばJ. Electrochem. Soc., 143, 2435 (1996))、オリビン型 $\text{LiFePO}_4$  (J. Electrochem. Soc., 144, 1609 (1997))、さらに、六方晶層状岩塩型構造を有する $\text{LiFeO}_2$  (例えば特開平10-67519)等が挙げられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記トンネル構造または層状ジグザグ構造を有する $\text{LiFeO}_2$ は、初期に $\text{LiCoO}_2$ を凌ぐ高い充放電容量( $150\text{mAh/g}$ 以上)を有するが、10サイクルの寿命試験で放電容量が初期容量の80%以下に低下し、充放電サイクル特性が低い問題点がある。オリビン型 $\text{LiFePO}_4$ の放電容量は $140\text{mAh/g}$ 以下であり、電池活物質として不十分である。一方、六方晶層状岩塩型構造を有する $\text{Li}$

$\text{FeO}_2$ は、J. Electrochem. Soc., 144, 1177 (1997)で示されているように、充放電容量が極めて低く( $10\text{mAh/g}$ 以下)、さらに充放電サイクル特性が低い課題がある。

【0006】従って、これまで $150\text{mAh/g}$ 以上の高い放電容量を有し、なおかつ充放電サイクル特性に優れたリチウム鉄複合酸化物は得られていない。

【0007】一方、アルカリ電池正極活物質である $\text{MnO}_2$ の利用効率向上に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ および $\text{PbO}$ 等の金属酸化物を混合することが有効であることが知られている(H. S. Wroblowa and N. Gupta, J. Electroanal. Chem., 23, 8, 93 (1987))。金属酸化物の作用として、近年、触媒性が指摘されている(DeYanG Qu, J. Appl. Electrochem., 29, 511 (1999))。マンガンには $\text{Bi}_2\text{O}_3$ および $\text{PbO}$ との混合が有効であるのに対し、他の遷移金属、例えば鉄にいかなる金属酸化物が良好な作用をもたらすかは明らかになっていない。

【0008】本発明はかかる金属酸化物の添加効果に注目したものであり、その目的とするところは、高い充放電容量を持ち、さらに良好な充放電サイクル特性を持つ非水電解質二次用鉄含有正極活物質を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、六方晶層状岩塩型構造を有するアルカリ金属含有鉄酸化物とバナジウム酸化物とが混合され、前記アルカリ金属含有鉄酸化物の表面の少なくとも一部に前記バナジウム酸化物が担持されていることを特徴とする。

【0010】さらに、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質では、前記アルカリ金属含有鉄酸化物が $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ であることを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、六方晶層状岩塩型構造を有するアルカリ金属含有鉄酸化物の表面の少なくとも一部にバナジウム酸化物を担持させることにより、アルカリ金属含有鉄酸化物の非水電解質二次電池用正極活物質としての利用率を大幅に増加させ、サイクル特性を良好にすることができる。

【0012】本発明のアルカリ金属含有鉄酸化物には、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ を用いることができ、 $\text{Na}$ を一部 $\text{Li}$ で置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_2$  ( $0 < x < 1$ )、および鉄の一部を他の遷移金属元素で置換した $\text{LiM}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) ( $0 < y < 1$ )も用いることができる。ただし、いずれも六方晶層状岩塩型構造を有することを特徴とする。

【0013】本発明で用いられるバナジウム酸化物には、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いることが可能であ

る。

【0014】

【実施例】以下に本発明なる非水電解質二次電池用正極活物質の実施例を説明する。しかし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0015】【実施例1】酸化第二鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

および過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) をそれぞれ0.03モル秤量し、乳鉢で混合し、ペレット化した後、酸素雰囲気下、550℃で20時間焼成した。つづいて、試料を粉碎し、再度550℃で20時間焼成することにより、六方晶層状岩塩型構造を有する $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を得た。試料の秤量、乳鉢での混合はすべてアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。

【0016】つぎに、上記で得られた $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:1になるようにメタノール中で湿式混合し、80℃で乾燥することによって、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ の表面にバナジウム酸化物が担持された正極活物質を作製した。正極活物質としての $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の混合物75重量部に、導電剤としてのアセチレンブラック20重量部と、結着剤としてのポリフッカビニリデン (PVDF) 5重量部を加え、溶剤であるN-メチル-2ピロリドンと湿式混合してスラリーにした。このスラリーを集電体であるアルミニウムメッシュの両面に塗付した後、1t/cm<sup>2</sup>で加圧成形し、真空下にて230℃で乾燥し、大きさ15mm×15mm×0.5mmの本発明正極板(A1)を作製した。

【0017】【実施例2】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:2になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A2)を作製した。

【0018】【実施例3】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:4になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A3)を作製した。

【0019】【実施例4】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:10になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A4)を作製した。

【0020】【実施例5】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:20になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A5)を作製した。

【0021】【実施例6】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:40になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同

様にして、本発明正極板(A6)を作製した。

【0022】【実施例7】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:60になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A7)を作製した。

【0023】【実施例8】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:80になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A8)を作製した。

【0024】【実施例9】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:100になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A9)を作製した。

【0025】【実施例10】実施例1に基づき得られる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ をモル比が40:120になるように混合し、正極活物質としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明正極板(A10)を作製した。

【0026】【比較例1】正極活物質として $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を単独で用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較正極板(B1)を作製した。

【0027】【充放電特性】本発明正極板(A1)～(A10)および比較正極板(B1)をそれぞれ試験極基材とし、実験用セルを構成した。対極および参照極にリチウム金属、非水電解液に1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1の混合溶液を用いた。

【0028】上記実験用セルを用いて、正極充放電特性を調べた。本発明正極板(A1)～(A10)、および比較正極板(B1)について、電流密度2mA/gで1.5Vまで放電した後、折り返し2mA/gで3.5Vまで充電した。放電容量をC1、充電容量をC2とおくとき、充放電サイクル効率を以下の式から算出した。充放電サイクル効率(%)=(C2/C1)×100なお、充放電試験は放電(リチウム挿入)から開始した。

【0029】 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比をx、yとすると、本発明正極板(A1)～(A10)および比較正極板(B1)の(y/x)の値と各サイクルにおける充電容量との関係を表1に示す。また、本発明正極板(A1)～(A10)および比較正極板(B1)の各サイクルにおけるサイクル効率を表2に示す。さらに、本発明正極板(A6)と比較正極板(B1)の3サイクル目における充放電曲線をそれぞれ図1、図2に示す。

【0030】

【表1】

正極板	(y/x)	充電容量 (mAh/g)		
		1サイクル	2サイクル	5サイクル
A1	0.025	7	7	7
A2	0.05	15	16	16
A3	0.1	27	27	27
A4	0.25	52	65	71
A5	0.5	92	96	98
A6	1.0	134	134	135
A7	1.5	175	170	168
A8	2.0	203	191	188
A9	2.5	225	208	204
A10	3.0	239	217	213
B1	-	3	4	4

【0031】

【表2】

正極板	(y/x)	サイクル効率 (%)		
		1サイクル	2サイクル	5サイクル
A1	0.025	87	89	95
A2	0.05	86	94	97
A3	0.1	85	94	98
A4	0.25	86	98	99
A5	0.5	92	96	98
A6	1.0	88	96	97
A7	1.5	86	97	98
A8	2.0	80	99	99
A9	2.5	79	98	98
A10	3.0	77	98	99
B1	-	56	78	92

【0032】図1、図2から、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の混合物(A6)では $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ (B1)と比較し、その充放電曲線が大きく異なることが分かる。すなわち、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ (B1)では電位がなだらかに変化したのに対し、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の混合物(A6)では約2Vに電位の平坦性が確認された。約2Vの電位の平坦性は $\text{V}_2\text{O}_5$ を活物質とした場合の初期サイクルにおいても同様にして現れるが、以後のサイクルでは、構造がアモルファス化し、電位がなだらかに変化することが報告されている(小柴ら, DENKI KAGAKU, 332(1994))。また、本発明正極板において $\text{V}_2\text{O}_5$ のみ反応に寄与していると仮定し、初期サイクル放電過程における容量(2.1V~1.5V)を比較すると、本発明正極板(A4)では240mAh/gとなるのに対し、 $\text{V}_2\text{O}_5$ では約200mAh/gとなる(小柴ら, DENKI KAGAKU, 332(1994))。

【0033】以上の結果、本発明正極板では、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 単独の特性が現れているのではなく、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ が充放電反応に大きく寄与していると考えられる。 $\text{V}_2\text{O}_5$ との混合により、比較正極板(B1)と比べて本発明正極板の容量が増加したのは、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ の利用率の向上に起因すると考えられる。

【0034】Feの2価/3価の酸化還元反応は約2Vでおこることが報告されている(K. Amine et al., J. Power. Sources, 81-82, 221(1999))。従って、本発明正極板で

出現した約2Vの電位の平坦性(図1)は、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ へのリチウムの挿入・脱離にともなうFeの2価/3価の酸化還元反応に起因し、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ の利用率の向上によってもたらされたと考えられる。

【0035】表1から、(y/x)の値が1~3.0である本発明正極活物質は大きな放電容量(130~200mAh/g)を有することが分かる。また、表2から、(y/x)の値が0~2.5である本発明正極活物質は、比較正極板と比べてサイクル特性が優れていることが分かる。従って、(y/x)の値が1~2.5である $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の混合物を用いることが、高容量で、良好なサイクル特性を有する非水電解質正極活物質を得る上で好ましいことが分かる。

【0036】本実施例では、アルカリ金属含有鉄酸化物に $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 、バナジウム酸化物に $\text{V}_2\text{O}_5$ を選んで説明したが、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ に $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_4$ を混合した活物質や、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{FeOOH}$ に $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合した活物質においても同様にして、高容量で、良好なサイクル特性が得られた。

【0037】本発明により、高容量で充放電特性に優れたアルカリ金属含有鉄酸化物を得ることに初めて成功し、安価で環境負荷の小さい非水電解質二次電池用正極活物質の開発に大きく寄与するものである。

【0038】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、アルカリ金属含有鉄酸化物の表面の少なくとも一部にバナジウム酸化物を担持したことを特徴とし、アル

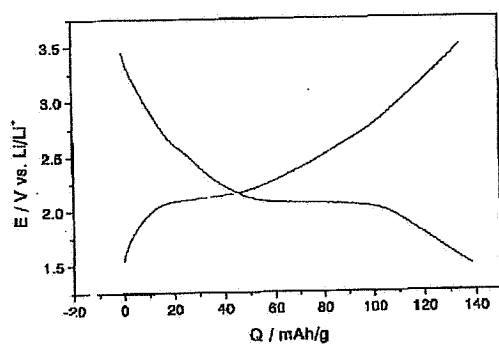
カリ金属含有鉄酸化物に $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を、バナジウム酸化物に $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた場合、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比を $x$ 、 $y$ とすると、 $0 < (y/x) < 3$ 、さらに好ましくは $1 < (y/x) < 2.5$ とした時に、高容量で、サイクル特性が特に良好となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明正極板(A6)の3サイクル目における充放電特性を示す図である。

【図2】比較正極板(B1)の3サイクル目における充放電特性を示す図である。

【図1】



【図2】

